

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-275905  
(43)Date of publication of application : 06.10.2000

---

(51)Int.CI. G03G 9/087

---

(21)Application number : 11-084829 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD  
(22)Date of filing : 26.03.1999 (72)Inventor : MINAMI KOJI  
MAKUTA YOSHIHIRO

---

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a toner showing excellent fixing property, light transmitting property and gloss which can be used as a color toner by using a cyclic olefin resin consisting of only recurring structural units derived from cyclic olefin monomers for a binder resin.

**SOLUTION:** The binder resin is a cyclic olefin resin having only the units (cyclic olefin units) derived from cyclic olefin monomers as the recurring structural units. As for the cyclic olefin units, units having a satd. cyclic hydrocarbon structure or units having an unsatd. cyclic hydrocarbon structure can be used, and units having a satd. cyclic hydrocarbon structure are preferable considering the fixing property, transparency and gloss. As for the cyclic olefin resin containing the aforementioned cyclic olefin units, for example, a norbornene polymer, monocyclic cyclic olefin polymer, cyclic conjugate diene polymer and hydrogenated polymers of these can be used. Especially, a norbornene polymer and its hydrogenated polymer are more preferable.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Claim 1] An electrostatic charge image development toner containing a binder resin, a coloring matter, and a charge control agent as the major components, characterized in that the binder resin is a cyclic olefin resin composed of substantially only a repeating structural unit derived from a cyclic olefin monomer.

[0006]

[Means for Solving the Problems] According to the present invention, an electrostatic charge image development toner containing a binder resin, a coloring matter, and a charge control agent as the major components, characterized in that the binder resin is a cyclic olefin resin composed of substantially only a repeating structural unit derived from a cyclic olefin monomer is provided.

[0007]

[Embodiment of the Invention] In the following, the present invention will be described in detail.

<Binder Resin> A binder resin used in the present invention is a cyclic olefin resin composed of substantially only a unit derived from a cyclic olefin monomer (hereinafter referred optionally to as "cyclic olefin unit") as a repeating structural unit. Specifically, the binder resin contains 95% by weight of a cyclic olefin unit, preferably 97% by weight or more, and more preferably 99% by weight or more.

[0008] An example of a cyclic olefin unit of a cyclic olefin resin includes units having a saturated cyclic hydrocarbon (cycloalkane) structure, an unsaturated cyclic hydrocarbon (cycloalkene) structure and the like.

Preferable is a unit having a cycloalkane structure in view of fixability, transparency, and brightness.

[0009] Carbon atoms constituting a cyclic olefin unit are usually five to thirty, preferably five to twenty, and more preferable is five to fifteen. In this case, colorability, fixability, transparency, and brightness are particularly satisfactory.

[0010] An example of cyclic olefin resins containing such cyclic olefin unit includes (1) norbornene-base polymers, (2) monocyclic olefin-base polymers, (3) cyclic conjugated diene-base polymers, the hydrogenated products thereof and the like. Among others, norbornene-base polymers, cyclic conjugated diene-base polymers, and the hydrogenated products thereof are preferable, and norbornene-base polymers and the hydrogenated products thereof are more preferable.

#### [0011] (1) Norbornene-base Polymers

Norbornene-base polymers are polymers disclosed in Japanese Patent Laid-open Application No. Hei 3-14882 and Patent Laid-open Application No. Hei 3-122137. Specific examples include ring-opened polymers of norbornene-base monomers such as norbornene, dicyclopentadiene, tetracyclododecene, ethyl-tetracyclododecene, and methanohydrofluorene; and the hydrogenated products thereof; addition polymers of norbornene-base monomers; addition type polymers of norbornene-base monomers and vinyl alicyclic hydrocarbon compounds such as cyclopentene, cyclohexene, 3-methylcyclohexene, and 2-(2-methylbutyl)-1-cyclohexene and the like. Such cyclic olefin resins may be used alone or the combinations of two or more of them as a binder

resin.

[0012] Among others, hydrogenated ring-opened polymers of norbornene-base monomers, addition type polymers of norbornene-base monomers, addition type polymers of vinyl alicyclic compounds copolymerizable with norbornene-base monomers and the like are preferable, and hydrogenated ring-opened polymers of norbornene-base monomers are particularly preferable in view of balancing heat resistance, kneadability, and dispersibility.

[0013] Ring-opened (co)polymers produced from norbornene-base monomers are obtained through ring opening (co)polymerization thereof in a solvent or solvent-free condition by using a ring opening polymerization catalyst of metallic halides prepared from metals such as ruthenium, palladium, platinum, titanium, vanadium, molybdenum and the like, or organic aluminum compounds such as tri-isobutyl aluminum at a polymerization temperature, usually -50°C to 100°C under a polymerization pressure of 0 to 50 kg/cm<sup>2</sup>.

[0014] Hydrogenated norbornene-base polymers are obtained by, for example, a method for hydrogenating ring-opened (co)polymers in the presence of a hydrogenation catalyst in an inactive organic solvent at a temperature of -20°C to 500°C under a hydrogen pressure condition of 0.1 to 100 kg/cm<sup>2</sup>. After the hydrogenation, it is desired that usually 90% or more, preferably 95% or more, and more preferably 98% or more of unsaturated bonds existing before hydrogenation are saturated. A remaining ratio<sup>1</sup> of unsaturated bonds can be calculated by comparing values before and after hydrogenating reaction determined by H-NMR

spectrum.

[0015] Addition copolymers using norbornene-base monomers may be obtained by, for example, a method in which monomer components are allowed to copolymerize in a solvent or in a solvent-free condition in the presence of a catalyst system consisting of a titanium, zirconium, or vanadium compound and an organic aluminum compound at a temperature of -50°C to 100°C under a polymerization pressure of 0 to 50 kg/cm<sup>2</sup>.

[0016] (2) Monocyclic olefin-base polymer

For monocyclic olefin-base polymers, addition polymers of monocyclic olefin-base monomers such as cyclohexene, cyclobutene, and cyclooctene disclosed, for example, in Japanese Patent Laid-open Application No. 66216/1989 may be used.

[0017] (3) Cyclic conjugated diene-base polymer

For cyclic conjugated diene-base polymers, polymers obtained by subjecting cyclic conjugated diene-base polymers such as cyclopentadiene, and cyclohexadiene disclosed, for example, in Japanese patent Laid-open Application Nos. 6-136057 and 7-258318 to 1,2- or 1,4-addition polymerization, or the hydrogenated products thereof may be used.

[0018] Furthermore, when carboxyl groups are introduced into the above-mentioned cyclic olefin resins within a range so far as environmental dependency is not damaged in accordance with fusion air oxidation method or maleic anhydride modification or the like manner, compatibility with other toner components and dispersibility of pigments can be improved. Introduction of hydroxyl groups and amino groups in accordance with a well-known method results also in realization of the same elevation.

Moreover, offset-proof nature can be elevated by either copolymerization of a polyolefin resin having a cyclic structure with a diene-base monomer such as norbornadiene, and cyclohexadiene, or a crosslinking structure is introduced into a polyolefin resin having a cyclic structure by the addition of a metal such as zinc, copper, and calcium.

[0019] Although a molecular weight of a cyclic olefin resin is not specifically limited, when a weight-average molecular weight being polystyrene-conversion measured by gel permeation chromatography of a cyclohexane solution is within a range of 5,000 to 100,000, preferably 5,000 to 80,000, and more preferably 5,000 to 70,000, particularly preferably 6,000 to 50,000, the cyclic olefin resin exhibits good colorability, fixability, transparency and brightness. In the measurement, however, a cyclic olefin resin is not dissolved in cyclohexane, a toluene solution is used, a weight-average molecular weight is determined as a value of polyisobutylene-conversion.

[0024] (Charge control agent) An example of charge control agents includes Nigrosine compounds, triphenylmethane, quaternary ammonium salts, hydrogen halide salts of alkyl amines and the like. More specifically, examples of them include charge control resins of charge control agents having positive charge nitrogen-containing groups such as BONTRON N1, N4, and N21 (Nigrosine manufactured by Orient Chemical Industries Ltd.), Nigrosine EX (manufactured by Orient Chemical Industries Ltd.), Copy Blue PR (Hoechst Co., Ltd.), a resin containing quaternary ammonium salt (FCA-201-PS manufactured by Fujikura Chemical Co., Ltd.); metal

complexes of organic compounds being charge control agents of negative charge property and metallized dyes such as Spiron Black TRH (Hodogaya Chemical Industries, Ltd.), T-77 (Hodogaya Chemical Industries, Ltd.), BONTRON S-34 (manufactured by Orient Chemical Industries, Ltd.), BONTRON E-84 (manufactured by Orient Chemical Industries, Ltd.), and a sulfonic acid group-containing resin (FCA-1001-NS manufactured by Fujikura Chemical Co., Ltd.). The above-described charge control agents are used in a ratio of usually 0.1 to 15 parts by weight, and preferably 1 to 10 parts by weight with respect to 100 parts by weight of a binder resin.

[0040] (Example 1) After ring opening polymerization of dicyclopentadiene and norbornene (88 : 12 (weight ratio))(100% rate of polymerization), resin A which was 99.9% hydrogenated was obtained. Mw and Tg of the resin A were 8,600 and 72°C. Five (5) parts of sulfonic acid group-containing charge control resin (Trade name "FCA-1001-NS" manufactured by Fujikura Chemical Co., Ltd.), 2 parts of a mold releasing agent (Trade name "Paraflint H1" manufactured by Sasol Co., Ltd.), 5 parts of a yellow pigment (Trade name "toner yellow HG VP2155" manufactured by Clariant Co., Ltd.), and 88% of the resin A were melt-kneaded with a twin roll at 140°C, then, the resulting product was cooled, and granulated. Thereafter, the granules were finely divided, and classified to produce a toner which was adjusted so as to obtain an average particle diameter of about 8  $\mu\text{m}$ . The toner is blended with 0.5% of colloidal silica with respect thereto (Trade name "RX-200" manufactured by Nippon Aerosil Co, Ltd.) by the use of Henschel Mixer to a final toner.

[0041] (Example 2) A ring opening polymer was synthesized and hydrogenated in the same manner as that of Example 1 except that a mixing ratio of dicyclopentadiene and norbornene was changed from 88 : 12 to 82 : 18 to obtain a resin B having 99.9% ratio of selectivity. Mw and Tg of the resin B were 42,500 and 65°C. A toner having 8 µm particle diameter was produced in accordance with the same manner as that of Example 1 except that the resin B was used in place of the resin A, a magenta pigment (Trade name "toner magenta E-02" manufactured by Clariant Co., Ltd.) was used in place of the yellow pigment, and silica ("R-202" manufactured by Degussa Co., Ltd.) was used in place of the colloidal silica.

[0042] (Example 3) A ring opening polymer was synthesized and hydrogenated in the same manner as that of Example 1 except that a mixing ratio of dicyclopentadiene and norbornene was changed from 88 : 12 to 97 : 23 to obtain a resin C having 99.9% ratio of selectivity. Mw and Tg of the resin B were 21,000 and 72°C. A toner having 8 µm particle diameter was produced in accordance with the same manner as that of Example 1 except that the resin C was used in place of the resin A, and 5 parts of a cyan pigment (Trade name "GN-X" manufactured by Sumitomo Color Co., Ltd.) were used in place of the yellow pigment.

[0043] (Comparative Example 1) A toner was produced in accordance with the same manner as that of Example 1 except that a resin D (ethylene-norbornene addition product (Mw = 23,000 and Tg = 70°C, and 47% norbornene content) was used in place of the copolymer (A).

[0044] Results of the respective examples and the comparative example are shown in Table 1.

[Table 1]

(Table 1)

Examples Comparative Example

**Binder Resin**

Weight-average Molecular Weight ( $\times 10^4$ )

Glass Transition Point (°C)

Amount of alicyclic Monomer Added (Weight %)

Pigment Yellow, Magenta, Cyan, Yellow

Amount Added (Parts)

Toner Particle Diameter  $D_v$  (μm)

Distribution of Particle Diameter  $D_v/D_p$

Environmental Dependency (H/H), (L/L)

**Durability**

Fusing Temperature (°C)

Offset Temperature °C

Glossiness (%)

Optical Transparency

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-275905

(P2000-275905A)

(43)公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

F I

テ-マコ-ト<sup>\*</sup>(参考)

G 0 3 G 9/08

3 2 5 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-84829

(22)出願日 平成11年3月26日 (1999.3.26)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 南 幸治

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 幕田 善広

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 AB06 CA13  
CA21 DA01 DA04 EA03

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【課題】 光透過性が高く、耐環境性に優れ、画質にも  
優れたOHPシートにも高画質カラー印字が可能なトナー  
を提供する。

【解決手段】 結着樹脂として、実質的に環状オレフィン  
単量体由来の繰り返し構造単位のみからなる環状オレ  
フィン樹脂を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、前記結着樹脂が実質的に環状オレフィン単量体由来の繰り返し構造単位のみからなる環状オレフィン樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 結着樹脂のガラス転移温度が60～90°Cである請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電荷像現像用トナーに関し、更に詳しくは、定着性、透明性、光沢性に優れ且つ鮮明な画像を形成し得る静電荷像現像用トナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 複写機及びプリンターに関し、オフィスオートメーション化の広がりを背景に、高品位な、即ち着色性、定着性、透明性、光沢性に優れた複写画像の要請が益々高まりつつある。着色性、定着性、光透過性、及び光沢性を向上させる主な要因の一つは、トナーの主成分である結着樹脂にある。複写機及びプリンターにおいては、潜像担持体上の静電荷像にトナーを供給して顕像を得た後、そのトナー像を普通紙若しくはOHP用フィルム等に転写し、これを定着させている。現状においては、結着樹脂としてスチレン・アクリル樹脂やポリエステル樹脂が多く用いられているが、前者の場合トナーの定着性、光透過性、光沢性が十分に得られず、それに伴ってOHP上で高品位な画像を得にくい状況にあり、後者は光透過性は得られるが環境の変化に応じてトナー特性が変化し易く、耐環境性に対して不安定である欠点がある。

【0003】 そこで脂環構造を有するポリオレフィン樹脂を結着樹脂として用いることが提案されている(特開平9-101631号公報)。ここで用いられているポリオレフィン樹脂は $\alpha$ -オレフィンと二重結合を持つ脂環式化合物との共重合体である。このようなポリオレフィンは、透明性に優れるため、これを用いたトナーは光透過性に優れていると記載されている。ところでトナー用途で求められるTgは、一般に100°C以下である。実際、前記公報の実施例で用いられた $\alpha$ -オレフィンと脂環式化合物との共重合体であるポリオレフィンの構造は全く不明である。 $\alpha$ -オレフィンと脂環式化合物との共重合体のTgを100°C以下にするためには、 $\alpha$ -オレフィン由来の構造単位の割合をかなり多くしなければならない。 $\alpha$ -オレフィン由来の単位が多いポリマーでは $\alpha$ -オレフィン構造が局在しやすく、ポリマーが不均質になる傾向がある。トナーは一般に1～15 $\mu$ mの微粉であり、ポリマーの不均質化は、そのままトナーの不均質化につながる。このようなトナーは、近年求められる精細な画質を得るに当たって決して好ましいものでは

なく、OHPなどのカラー画像では色むらの原因となるおそれがある。

【0004】 以上のように、光透過性が高く、耐環境性に優れ、画質にも優れたカラートナーとして、OHPフィルムにも高画質印字が可能なトナーとして多くの研究がなされているものの、年々高まる要求特性を満足するものは必ずしも得られていなかったのが現状である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前記問題点に鑑み、複写機及びプリンターの複写画像あるいは印字画像のより高品位な、即ち着色性、定着性、光透過性、光沢性に優れた二成分、非磁性一成分あるいは磁性一成分トナーを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を主成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、前記結着樹脂が実質的に環状オレフィン単量体由来の繰り返し構造単位のみからなる環状オレフィン樹脂であることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳しく説明する。  
<結着樹脂> 本発明において用いられる結着樹脂は、繰り返し構造単位として環状オレフィン単量体由来の単位(以下、環状オレフィン単位といふことがある)のみを実質的に含む環状オレフィン樹脂である。具体的には環状オレフィン単位が95重量%以上、好ましくは97重量%以上、より好ましくは99重量%以上である。

【0008】 環状オレフィン樹脂の環状オレフィン単位としては、飽和環状炭化水素(シクロアルカン)構造を有する単位、不飽和環状炭化水素(シクロアルケン)構造を有する単位などが挙げられるが、定着性、透明性、光沢性の点からシクロアルカン構造を有する単位を有するものが好ましい。

【0009】 環状オレフィン単位を構成する炭素原子数は、通常5～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、着色性、定着性、透明性、光沢性が特に良好になる。

【0010】 こうした環状オレフィン単位を含有する環状オレフィン樹脂としては、例えば、(1)ノルボルネン系重合体、(2)単環の環状オレフィン系重合体、

(3)環状共役ジエン系重合体、およびこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系重合体、環状共役ジエン系重合体、およびこれらの水素添加物などが好ましく、ノルボルネン系重合体とその水素添加物がより好ましい。

## 【0011】 (1)ノルボルネン系重合体

ノルボルネン系重合体は、特開平3-14882号公報や特開平3-122137号公報などに示される重合体である。具体的には、ノルボルネン、ジシクロペンタジ

エン、テトラシクロドデセン、エチル-テトラシクロドデセン、メタノヒドロフルオレンなどのノルボルネン系单量体の開環重合体およびその水素添加物、ノルボルネン系单量体の付加重合体、ノルボルネン系单量体とシクロヘキセン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンなどのビニル脂環式炭化水素化合物の付加型重合体などが挙げられる。環状オレフィン樹脂は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせて結着樹脂として用いることができる。

【0012】これらの中でも、耐熱性や混練、分散性をバランスさせる上で、ノルボルネン系单量体の開環重合体水素添加物、ノルボルネン系单量体の付加重合体、ノルボルネン系单量体と共重合可能なビニル脂環式化合物の付加型重合体などが好ましく、ノルボルネン系单量体の開環重合体水素添加物が特に好ましい。

【0013】ノルボルネン系单量体を用いて製造される開環(共)重合体は、ルテニウム、パラジウム、白金、チタン、バナジウム、モリブデンなどの金属のハロゲン化物やトリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物のような開環重合触媒を用いて、ノルボルネン系单量体を溶媒中または無溶媒で、通常、-50°C～100°Cの重合温度、0～50 kg/cm<sup>2</sup>の重合圧力を開環(共)重合させることにより得ることができる。

【0014】水素添加ノルボルネン系重合体は、例えば、開環(共)重合体を水素添加触媒の存在下、不活性有機溶媒中、-20°C～500°C、0.1～100 kg/cm<sup>2</sup>の水素圧力条件で水素化する方法により得ることができる。水素添加後においては、水素添加前の不飽和結合の通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上が飽和していることが好ましい。不飽和結合の残存率は<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより水素添加反応前後で比較することにより算出することができる。

【0015】ノルボルネン系单量体を用いた付加共重合体は、例えば、单量体成分を、溶媒中または無溶媒で、チタン、ジルコニウム、またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下、-50°C～100°C、0～50 kg/cm<sup>2</sup>の重合圧力を共重合させる方法により得ることができる。

【0016】(2) 単環の環状オレフィン系重合体  
単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系单量体の付加重合体を用いることができる。

【0017】(3) 環状共役ジエン系重合体  
環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエ

ンなどの環状共役ジエン系单量体を1、2-または1、4-付加重合した重合体およびその水素添加物などを用いることができる。

【0018】また、上述してきた環状オレフィン樹脂に溶融空気酸化法又は無水マレイン酸変性等によりカルボキシル基を環境依存性を損なわない範囲で導入することにより、他のトナー成分との相溶性、顔料の分散性を向上させることができる。水酸基、アミノ基を既知の方法により導入することによっても、同様の向上が実現できる。更に、環状構造をもつたポリオレフィン樹脂に、ノルボルナジエン、シクロヘキサジエン等のジエン系单量体との共重合により、あるいはカルボキシル基を導入した環状構造をもつたポリオレフィン樹脂に、亜鉛、銅、カルシウム等の金属の添加により架橋構造を導入することにより、耐オフセット性を向上させることができる。

【0019】環状オレフィン樹脂の分子量は特に制限されないが、シクロヘキサン溶液のゲル・バーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量で、5,000～100,000、好ましくは5,000～80,000、より好ましくは5,000～70,000、特に好ましくは6,000～50,000の範囲であるときに、着色性、定着性、透明性、光沢性が良好である。但し、環状オレフィン樹脂がシクロヘキサンに溶解しない場合は、トルエン溶液とし、ポリイソブレン換算の重量平均分子量として求められる。

【0020】環状オレフィン樹脂中の揮発成分は、環境への安全性や臭気などの理由により、環状オレフィン樹脂に対して0.5重量%以下にするのが好ましい。ここで揮発成分量は、示差熱重量測定装置(セイコー電子工業社製TG/DTA200)を用いて、30°C～350°Cまで加熱したときに揮発する成分の量である。揮発成分の低減方法は特に制限されないが、例えば、貧溶媒によるポリマー凝固法や直接乾燥法が挙げられる。

【0021】環状オレフィン樹脂のガラス転移温度(以下、T<sub>g</sub>ということがある)は、通常60～90°C、好ましくは60～80°C、特に好ましくは63～77°Cの範囲である。T<sub>g</sub>が低すぎるとトナー粉体としての保存性が低下する。T<sub>g</sub>が高すぎるとトナーを現像して、紙に転写、定着する時の温度を高くしないと定着不良を起こすことがある。ここでT<sub>g</sub>は示差走査熱量計を用いて測定した値である。

【0022】本発明のトナーは、上述した結着樹脂の他、他の結着樹脂、例えばポリエステル、共役ジエン系单量体の重合体、共役ジエン系单量体と(メタ)アクリレートとの共重合体、(メタ)アクリレート系单量体の重合体などのポリマーなどをトナー全体に対して50重量%未満、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下の範囲で用いることができる。

【0023】(着色剤) 黒色着色剤として、カーボンブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40 nmであるものを用いると良好な画質が得られ、またトナーの環境への安全性も高まるので好ましい。カラートナー用着色剤としては、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、C. I. ピグメントイエロ、C. I. バットイエロ、エオシンレーキ、C. I. ピグメントレッド、C. I. ピグメントバイオレット、C. I. バットレッド、フタロシアニンブルー、C. I. ピグメントブルー、C. I. バットブルー、C. I. アシッドブルー等が挙げられる。これら着色剤は、結着樹脂100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

【0024】(帯電制御剤) 帯電制御剤としては、ニグロシン化合物、トリフェニルメタン、4級アンモニウム塩、アルキルアミンのハロゲン化水素塩等が挙げられる。より具体的には、ポントロンN1、N4、N21、(ニグロシン、オリエント化学社製)、ニグロシンEX(オリエント化学社製)、コピーブルーパー(ヘキスト社製)、4級アンモニウム塩含有樹脂(藤倉化成社製、FCA-201-PS)等の正帯電性含窒素基を有する帯電制御樹脂等の帯電制御樹脂、負帯電性の帯電制御剤である有機化合物の金属錯体、含金属染料、例えば、スピロンブラックTRH(保土谷化学社製)、T-77(保土ヶ谷化学社製)、ポントロンS-34(オリエント化学社製)、ポントロンE-84(オリエント化学社製)、スルホン酸基含有樹脂(藤倉化成社製、FCA-1001-NS)等を挙げることができる。上記帯電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して、通常、0.1～15重量部、好ましくは1～10重量部を用いる。

【0025】(離型剤) 異型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリブチレン、分子末端をエボキシ基に置換した低分子量末端変性ポリブチレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエボキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリブチレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシャートロブッシュワックスなどの合成ワックス；ベンタエリスリトールテトラミリスチート、ベンタエリスリトールテトラバルミテートなどの多官能エステル化合

物など1種あるいは2種以上が例示される。

【0026】これらのうち、合成ワックス(特にフィッシャートロブッシュワックス)、合成ポリオレフィン、低分子量ポリブチレンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどが好ましい。上記離型剤は、結着樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部(更には1～10重量部)用いることが好ましい。

【0027】上述してきた結着樹脂、着色剤、必要に応じて帯電制御剤、離型剤等の処方を配合し、ヘンシェル等の混合機を用いて混合し、配合物を得る。100～200°Cに加温した2本ロール、2軸押出機やブスコニーダー等の混練機を用いて、配合物を溶融混練する。混練された配合物は冷却し、粉碎、分級して、目標とする粒径のトナーを得る。その後、無機粒子、有機樹脂粒子、好ましくはシリカ粒子、酸化チタン粒子、特に好ましくは疎水化処理されたシリカ粒子などの外添剤を混合してもよい。

【0028】(トナー粒径) 本発明のトナーの体積平均粒径は、通常、1～10 μm、好ましくは3～8 μmである。1 μmより小さいと製造が困難であって、10 μmより大きいと、解像度が低下する。また、粒径分布(体積平均粒子径/個数平均粒子径)は、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、更に好ましくは1.3以下である。1.7より大きいと転写性が低下する。

【0029】本発明のトナーは一成分系トナーや二成分系トナーとして使用することができる。更に、本発明のトナーは磁性粉を混入させて磁性トナーとして使用することや、フルカラー用トナーとして使用することもできる。

【0030】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。実施例及び比較例における物性の測定方法は、以下のとおりである。

【0031】(1) トナー

(粒径) トナー粒子の体積平均粒径(D<sub>v</sub>)および個数平均粒径(D<sub>p</sub>)はマルチサイザー(コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、

40 アーチャー径：100 μm、媒体：イソトンII、濃度：10%、測定粒子個数：50000個の条件で行った。

(重量平均分子量) 重量平均分子量(以下、M<sub>w</sub>といふ)測定の詳細な条件は以下の通り。

装置：東ソー社製 HLC8020

カラム：東ソー社製 TSKgel 3連使用

温度：20°C

溶媒：シクロヘキサン

流速：1.0 ml/min

試料：濃度0.15%の試料を0.4 ml

分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0032】(2) 画質の評価

(環境依存性) 市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(8枚機)の定着ロール部の温度を変化できるように改造プリンターを用いて、35°C×80RH% (H/H) 環境および10°C×20RH% (L/L) の各環境下で初期から連続印字を行い、反射濃度計(マクベス製)で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計(日本電色製)で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準でトナーによる画質の環境依存性を評価した。

○: 上記画質を維持できる連続印字枚数が1000以上、

△: 上記画質を維持できる連続印字枚数が500以上1000未満、

×: 上記画質を維持できる連続印字枚数が500未満。

【0033】(耐久性) 前述の改造プリンターで、23°C×50RH%室温環境下で、初期から連続印字を行い、反射濃度計(マクベス社製)で測定した印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計(日本電色製)で測定した非画像部の印字前後の白色度から算定される値が10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準でトナーによる画質の耐久性を評価した。

○: 上記画質を維持できる連続印字枚数が10000以上、

△: 上記画質を維持できる連続印字枚数が5000以上10000未満、

×: 上記画質を維持できる連続印字枚数が5000未満。

【0034】・印字濃度(ID)の測定

印字濃度(ID)の評価はマクベス反射濃度計を用い、「べた部」を測定することにより行った。

・カブリの測定

白色度計(日本電色製)で測定した非画像部の印字前後の白色度から以下の式から算定される。

$$\text{カブリ, } F = ((W_0 - W_1) / W_1) \times 100$$

W<sub>0</sub>: 非画像部の印字前の白色度

W<sub>1</sub>: 非画像部の印字後の白色度

・光透過性は、OHPシートにベタ画像を印字させ、OHP上に乗せ、投影させ、透明な着色画像であれば○、一部でも黒いヶ所があれば△、着色部分より黒いところが多ければ×とした。ただし、印字濃度が1.0~1.2の範囲のものを用いた。

【0035】(定着温度) 前述の改造したプリンターを用いて定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度でのトナーの定着率を測定し、温度-定着率の関係を求めるこにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙におけるベタ画像領域の、テープ剥離操作前

後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

$$\text{定着率 (\%)} = (ID\text{後} / ID\text{前}) \times 100$$

【0036】ここでテープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ(住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18)を貼り、一定圧力で

10 壓迫して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、McBeth社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。この定着試験において、定着率80%の定着ロール温度をトナーの定着温度と評価した。

【0037】(オフセット温度) 定着温度と同様に定着温度を変えて、黒ベタを印字させ、その時に、オフセットの発生の有無から判断した。

【0038】(鏡面光沢度; 表中は「光沢度」) 鏡面光沢度(グロス)は、グロスマーテーGM-26D(村上色彩技術研究所)を用いてベタ画像を印字し、測定し

20 た。なお、定着温度は170°Cに固定し、また印字画像に対しての光の入射角度は75度とした。印字濃度は1.3以上のものを用いた。

【0039】(光透過性) 鏡面光沢度と同様にして、ベタ画像を印字した。ただし、転写材は紙からOHP用紙に代えて行った。OHP用紙上で形成された画像はOHP機上に乗せ、カラー画像を投影し、以下の評価基準に従って評価した。

○: 透明性に優れ、明暗むらが無く、色再現性も優れている。

△: 若干明暗むらがあるが、実用上問題は無い。

×: 明暗むらが有り、色再現性に乏しい。

ただし、印字濃度は1.0以上のものを用いた。

【0040】(実施例1) ジシクロペンタジエンとノルボルネン(88:12(重量比))とを開環重合(反応率100%)させた後、9.9%水素添加した樹脂Aを得た。樹脂AのM<sub>w</sub>は8,600、T<sub>g</sub>は72°Cであった。スルホン酸基含有帶電制御樹脂(藤倉化成社製、商品名「FCA-1001-NS」)5部、離型剤(ザゾール社製、商品名「バラフリントH1」)2部、イエロー顔料(クラリアント社製、商品名「toner yellow HG VP2155」)5部、及び樹脂A 88%を混合し、二本ロールにて140°Cで溶融混練後、冷却し、それを粗粉碎した。その後、ジェットミルにより微細化し、分級して、平均粒径約8μmに調製したトナーを作製した。トナーとトナーに対して0.5%のコロイダルシリカ(日本エロジル社製、商品名「RX-200」)をヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。

【0041】(実施例2) ジシクロペンタジエンとノルボルネンの82:18の混合単量体に代えた以外は、実

施例1と同様に開環重合体を合成し水添し、水添率9.9%の樹脂Bを得た。樹脂BのMwは42,500、Tgは65°Cであった。樹脂Aの代わりに樹脂Bを用い、イエロー顔料の代わりにマゼンタ顔料（クラリアント社製、商品名「toner magenta E-02」）を用い、コロイダルシリカの代わりにシリカ（デグサ社製、R-202）を用いたこと以外は実施例1と同様にして8μm粒径のトナーを製造した。

【0042】（実施例3）ジシクロペンタジエンとノルボルネンの97:23の混合单量体に代えた以外は、実施例1と同様に開環重合体を合成し水添し、水添率9.9%の樹脂Cを得た。樹脂BのMwは21,000\*

\*0、Tgは72°Cであった。樹脂Aの代わりに樹脂Cを用い、イエロー顔料の代わりにシアン顔料（住化カラー社製、商品名「GN-X」）5部を用いたこと以外は実施例1と同様にして8μm粒径のトナーを製造した。

【0043】（比較例1）共重合体（A）の代わりに樹脂D（エチレン-ノルボルネン付加重合体（Mw=23,000、Tg=70°C、ノルボルネン含量47%）を用いたこと以外は実施例1と同様にトナーを製造した。

【0044】以上、各実施例及び比較例の結果を表1に示す。

【表1】

（表1）

	実施例			比較例
	1	2	3	1
結着樹脂	A	B	C	D
重量平均分子量 (×10 <sup>4</sup> )	0.86	2.1	4.3	2.3
ガラス転移点 (°C)	80	72	65	70
脂環単量体添加量 (重量%)	100	100	100	47
顔料 添加量 (部)	イエロー 5	マゼンタ 5	シアン 5	イエロー 5
トナー粒径 D <sub>v</sub> (μm)	8.2	8.0	7.9	8.1
粒径分布 D <sub>v</sub> /D <sub>p</sub>	1.3	1.2	1.3	1.3
環境依存性 (H/H) (L/L)	○ ○	○ ○	○ ○	△ ○
耐久性	○	○	○	×
定着温度 (°C)	140	140	140	140
オフセット温度 (°C)	180	180	180	170
光沢度 (%)	40	42	41	22
光透過性	○	○	○	○

【0045】以上の結果から、環状オレフィン単位のみを実質的に有する樹脂を結着樹脂として用いることによって、耐熱性、定着性、光透過性、光沢性に優れ、画像品質の耐久性、解像性の優れたトナーを与える静電荷画像用トナーが得られることが判った。

#### 【0046】

【発明の効果】本発明のトナーは、定着性、光透過性、光沢性に優れ、カラートナーとして使用できる。また、本発明のトナーを用いれば鮮明な高品質の画像がOHPシートにおいても得られる。